

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-010004

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/40
C08G 18/06

(21)Application number : 2000-154733

(22)Date of filing : 25.05.2000

(71)Applicant : BAYER AG

(72)Inventor : REIHS KARSTEN
RASSHOFFER WERNER
WARTH HOLGER
WEGENER DIRK
SCHMIDT MANFRED
HEITKAEMPER PETER

(30)Priority

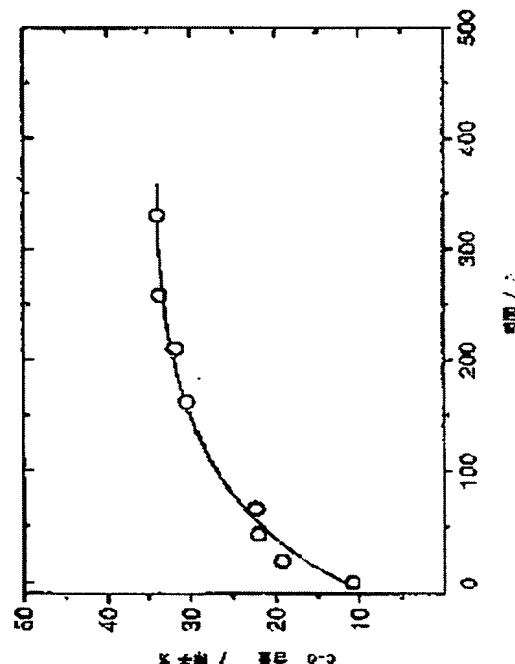
Priority number : 99 19924092 Priority date : 26.05.1999 Priority country : DE

(54) STABLE ADHERENT COMPOSITE MATERIAL FORMED OF POLYURETHANE AND OTHER THERMOPLASTIC MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREOF AND USAGE THEREOF IN AUTOMOBILE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable adherent composite material formed of polyurethane and other thermoplastic material, a manufacturing method thereof and usage thereof in an automobile.

SOLUTION: In a composite material consisting of at least two layers directly bonded to each other, A) at least one polyurethane-containing layer formed by reacting at least one kind of polyisocyanate (a) with at least one kind of isocyanate-reactive component (b), and B) at least one layer, which is directly bonded to the polyurethane layer A) and contains thermoplastic plastic material different from the polyurethane layer A), the layer A) contains the residual content of the reaction component having an ether group, which is produced from the production of polyurethane, of 400 ppm or less, and preferably 100 ppm or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the composite material which has at least two layers of the various plastic material combined mutually directly, and changes. This composite material is A. At least one layer; and B which change including polyurethane It is directly combined with Layer A. Composite material which has the residual content of the reaction component which has the ether group 400 ppm or less which changes including a different thermoplastics ingredient from A), and which has at least 1 layer; and changes and Layer A produces from manufacture of polyurethane.

[Claim 2] It is the manufacture approach of the composite material which has at least two layers of different plastic material, and changes combined mutually directly. This approach (1) The polyurethane generation system of reaction which changes including (A) (a) organic poly isocyanate and (b) isocyanate reactivity component (B) It applies to a preliminary manufacture thermoplasticity polymer, and is; and (2). The polyurethane generation system of reaction is made to fully react, and the composite material which has at least two kinds of plastics layers, and changes by it is formed. Here ; in which the polyurethane generation system of reaction has the residual content of the reaction component which has at most 400 ppm ether group — the approach of changing including things.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention offers the composite material which has at least two plastic material layers which change including the thermoplastics ingredient with which one layer changes including polyurethane, and with which the layers directly combined with it differ, and changes.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known that thermoplastics and polyurethane, especially the composite material that consists of polyurethane foam do not have sufficient joint adhesion. Joint adhesion can be raised by use of an adhesion promotion layer (adhesion-promoting layers). However, because it needs use of a desirable ingredient for which that the processing (working-up) and the recycling process which are needed do not differ from each other as much as possible, this approach does not have such a desirable composite material for the application in the auto industry used increasingly.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is fully raising the joint adhesion of the layer which is made of polyurethane, and the layer which is made of other thermoplastics directly combined with it.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This purpose is A. (a) At least one kind of poly isocyanate, and (b) — at least one layer; which changes including the polyurethane formed by making at least one kind of isocyanate reactivity component react, and B It is directly combined with the polyurethane layer A. Change including a different thermoplastics ingredient from the polyurethane layer A. It is the composite material which consists of at least two layers which have other at least one layer (namely, the second); and change, and which are combined mutually directly. It is attained by this invention by offering the composite material which has the residual content of the reaction component which has preferably 400 ppm or less of ether groups 100 ppm or less which Layer A produces from manufacture of polyurethane.

[0005] This content of the reaction component which has a ether group is an isocyanate component and the isocyanate reactivity component which did not react in the manufacture or formation of polyurethane which forms Layer A.

[0006] one kind or the multi-functional value compound beyond it with which the polyurethane or polyurethane urea used for this invention as a layer A has the poly isocyanate and the isocyanate reactivity hydrogen atom beyond one kind or it — it can obtain by the reaction with polyol preferably.

[0007] As for the suitable poly isocyanate, in polyurethane chemistry, it is desirable that it is the known poly isocyanate generally used. Especially these Aromatic series poly isocyanate, 2 [for example,], 4-G SOSHIANATO toluene, And industrial mixture [of this and 2 and 6-G SOSHIANATO toluene], 4, and 4'-G SOSHIANATO diphenylmethane, And the mixture of this, and a correspondence 2 and a -, and 4 '2, 2'-isomer, The poly isocyanate mixture of a diphenylmethane system, The poly isocyanate which can essentially be obtained by the known approach phosgene-ization (phosgenation of aniline/formaldehyde condensation) of an aniline /formaldehyde condensate, Biuret - or the isocyanate-content denaturation product of such industrial poly isocyanates, and especially As a suitable multi-functional value component which has such industrial poly isocyanates and an isocyanate reactivity hydrogen atom The NCO prepolymer of the aforementioned class based on the simple polyol, polyether polyol, and/or polyester polyol of a class which are indicated below suitable, And it is the mixture of such isocyanate, however they are subject [to a fully stable thing] in preservation.

[0008] Especially the prepolymer that has a known end isocyanate radical in polyurethane chemistry, and has more preferably 400-10,000g /of 600-8,000g /of number average molecular weight of 800-5,000g/mol a mol a

mol in the amount denaturation poly isocyanate of macromolecules lengthens interest. These compounds are essentially manufactured by the known approach by making it react with one kind which has at least two radicals which can react one kind indicated as an example above, or the simple poly isocyanate of the excessive amount beyond it with an isocyanate radical or the organic compound beyond it, especially the organic Pori hydroxyl compound.

[0009] This kind of suitable Pori hydroxyl compound 62–599g/mol The simple polyhydric alcohol which has the number average molecular weight of 62–200g/mol preferably, For example, ethylene glycol, trimethylol propane, 1, 2–propanediol, 1,4–butanediol or 2, and 3–butanediol — and It has preferably 600–8,000g /of number average molecular weight of 800–4,000g/mol a mol. At least two pieces are essentially the known polyether polyols and/or polyester polyols of comparatively high molecular weight of a class in the polyurethane chemistry which generally has 2–8 the 2–4 first classes and/or the second class hydroxyls preferably. the compound which has a reactant radical on the low–molecular–weight (number average) poly isocyanate and the isocyanate radical of the class indicated as an example above although it naturally comes out and which is not so desirable, for example, the poly thioether polyol, hydroxyl content polyacetal, a polyhydroxy polycarbonate, hydroxyl content polyester amide, or the hydroxyl content copolymer of an olefin nature unsaturated compound — since — the NCO prepolymer obtained can also be used.

[0010] The compound which has a reactant radical, especially hydroxyl on the suitable isocyanate radical for manufacture of a NCO prepolymer includes the compound indicated by U.S. Pat. No. 4218543 which constitutes a part of indication of this invention. These compounds that have a reactant radical on an isocyanate radical between manufactures of a NCO prepolymer are made to react with the simple poly isocyanate of the class indicated above as an example, maintaining the excess of NCO. Generally a NCO prepolymer has 15 – 22% of the weight of a NCO content preferably ten to 25% of the weight. Therefore, in the indication of this invention, it is understood that a "NCO prepolymer" and "the prepolymer which has an end isocyanate radical" contain both mixture of the resultant itself, and it and the unreacted start poly isocyanate of an excessive amount, and it is called a "semi prepolymer" in many cases.

[0011] the poly isocyanate component — 2–3 — it has the average functional value of 2.3–2.7 preferably. In order to obtain a predetermined NCO content in an isocyanate component, it is useful to mix rough MDI and a NCO prepolymer. Although the rate of the matter of the high functional value (functional value > 4) contained in rough MDI is permitted easily, it is contingent [on not exceeding the average functional value 3 to an isocyanate component].

[0012] suitable aliphatic series diol — at least 200mg KOH/g — desirable — at least 500mg The bridge formation chain elongation agent which includes the aliphatic series diol characterized by OH ** of KOH/g, and is generally used in polyurethane chemistry, for example, ethylene glycol, diethylene glucohol, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,4–butanediol, and 1,3–propanediol are included. The diol which has the compatibility with the polyol of a multi–functional value isocyanate reactivity component which improved is desirable. These examples are compounds like 1,4–butanediol, 1,3–butanediol, 2, 3–butanediol, and 2–methyl–1,3–propanediol. Although it is natural, the aliphatic series diol as mixture can also be used.

[0013] Other suitable multi–functional value isocyanate reactivity components are 5–500mg. The polyol which has average OH ** of KOH/g and the average functional value of 2–4 is included. 10–50mg The polyol which has average OH ** of KOH/g and the average functional value of 2.7–3 is desirable. The example of such polyol is a polyhydroxy polyether obtained in polyurethane chemistry by alkoxyl–ization of known, for example, ethylene glycol, a diethylene glycol, 1, 4–dihydroxy butane, 1, 6–dihydroxy hexane, a dimethylol propane, glycerol, a pentaerythritol, a sorbitol, or a suitable start molecule like saccharose. The compound which acts as a suitable start molecule includes ammonia or amine, for example, ethylenediamine, hexamethylenediamine, 2, and 4–diaminotoluene or an aniline, amino alcohol, or a phenol, for example, bisphenol A. Alkoxyl–ization can be performed by, for example, using the propylene oxide and/or ethylene oxide which may be used in what kind of sequence.

[0014] Suitable polyester polyol to use it as a multi–functional value isocyanate reactivity component includes the polyester polyol of the class essentially acquired by the known approach by the reaction with the anhydride of one kind, the low–molecular–weight alcohol beyond it, one kind or the polybasicity carboxylic acid beyond it, for example, an adipic acid, a phthalic acid, hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acids, or these acids, and is subject [to the viscosity of an isocyanate reactivity component not being too high] preferably. The desirable polyol which has an ester group is castor oil. The pharmaceutical preparation which changes including castor oil, for example, the pharmaceutical preparation obtained by dissolving resin like aldehyde–ketone resin, is suitable, and the polyol based on the denaturation object and other natural oil of castor oil is also suitable.

[0015] A suitable compound also includes the amount of macromolecules polyhydroxy polyether in which for example, the amount polyaddition object of macromolecules, a polycondensation object, or a polymer exists

minutely with distribution, the dissolution, or the gestalt that carried out the graft. Generally, such a denaturation Pori hydroxyl compound is obtained, when a polyaddition reaction (for example, reaction of the poly isocyanate and an amino functionality compound) or a polycondensation reaction (for example, reaction of formaldehyde, a phenol, and/or an amine) is performed on that spot into a hydroxyl content compound. Such an approach is known, for example, reaches DE-AS-1168075 and is indicated by 1280142 and DE-A -2324134, and 2423984, 2512385, 2513815, 2550796, 2550797, 2550833, 2550882, 2633293 and 2639254. For example, according to U.S. Pat. No. 3869413 which constitutes a part of indication of this invention, and the approach currently indicated by DE-A-2550860, it is also possible to mix the manufactured aqueous polymer dispersion liquid with the Pori hydroxyl compound, next to remove water from the mixture.

[0016] For example, the polymerization of the styrene in existence of a polyether, and acrylonitrile for example, U.S. Pat. No. 3383351 which constitutes a part of indication of this invention — Are indicated by No. 3304273, No. 3523093, and No. 3110695. As [obtain /or /according to those polymerizations under existence of polyether carbonate polyol (indicated by DE-PS -1769795 and U.S. Pat. No. 3637909 which constitutes a part of indication of this invention)] The Pori hydroxyl compound which denaturalized by vinyl polymer is also suitable for manufacture of polyurethane. When the polyether polyol which denaturalized by graft polymerization with acrylonitrile (meta), acrylamide (meta), or OH organic-functions (meta) acrylic ester is used for vinyl phosphonate and arbitration by DE-A -2442101, and 2844922 and 2646141, the plastics which has special burning resistance is obtained.

[0017] The general thing of the aforementioned compound used as a polyfunctional isocyanate reactivity compound For example High Polymers, Vol.XVI, "Polyurethane Chemistry and Technology", Saunders-Frisch, and Interscience Publishers, New York and London, the [the 1th volume, 1982, p.32-42, p.44-54, and] — II volume — 1984, p.5-6, p.198-199, and Kunststoff-Handbuch, the — it is indicated by a VII volume, Carl Hanser Verlag, Munich, and 1983, p.45-61 [for example,].

[0018] Although it is natural, the mixture of said compound can also be used. Especially a convention of average OH ** of an isocyanate reactivity component and an average functional value is produced as a result of the embrittlement which the polyurethane obtained increases. or [however, /that the possible method of affecting the polymer/physical characteristic of polyurethane is known, therefore fits a NCO component, aliphatic series diol, and polyol mutually to this contractor by the desirable approach in principle] — or it is combinable.

[0019] It is whether it is foamed in the compound layer A, and a solid gestalt (solid form), for example, they are paint or a coating (coating). All known adjuvants and an additive, for example, a separating medium, a foaming agent, a bulking agent, a catalyst, and a flame proofing agent can essentially be used.

[0020] The adjuvant and additive which are used for arbitration are a which includes the following. The water and/or the easy-volatility inorganic, or the organic substance as a foaming agent. A suitable organic blowing agent includes an acetone, ethyl acetate, a halogenation alkane, for example, a methylene chloride, chloroform, an ethylidene chloride, a vinylidene chloride, mono-fluorotrichloromethane, chlorodifluoromethane, a dichlorodifluoromethane and butane, a hexane, a heptane, or diethylether, and a suitable inorganic foaming agent includes air, CO₂, or N₂O. A foaming operation is acquired in temperature higher than a room temperature also by adding the compound which emits gas like nitrogen and is disassembled. The example of such a compound is for example, an AZOJI carvone amide or an azo compound like azobisisobutyronitril. the detailed explanation about other examples of a foaming agent, and use of a foaming agent — Kunststoff-Handbuch, the — a VII volume, Vieweg and Hochtlen edit, Carl Hanser Verlag, Munich, and 1966, for example, p., — it is indicated by 108 and 109, p.453-455, and p.507-510.

[0021] The catalyst of a known class essentially b) For example, a tertiary amine For example, triethylamine, tributylamine, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, N and N, N', N'-tetramethylethylenediamine, Pentamethyl diethylenetriamine and a high homolog (higher homologues) (DE Offenlegungsschriften 2624527 and 2624528), 1, 4-diazabicyclo-[2.2.2] octane, an N-methyl-N'-dimethylamino-ethyl piperazine, A screw (dimethyl-amino alkyl) piperazine (DE Offenlegungsschrift No. 2737787), N and N-dimethyl benzylamine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine, N and N-diethyl benzylamine, a screw (N and N-diethylaminoethyl) horse mackerel peat, N, N, N', - tetramethyl-1, 3-butanediamine, and N'N, N'-dimethyl-beta-phenyl ethylamine, 1, 2-dimethyl imidazole, 2-methylimidazole, a monocycle type, and a 2 ring type amidine (DE Offenlegungsschrift 1720633), screw (dialkylamino) alkyl ether (U.S. Pat. No. 3330782 which constitutes a part of indication of this invention —) DE-Auslegungsschrift 1030558 and DE Offenlegungsschrift 1804361 and en 2618280, And the tertiary amine which has an amide group (preferably formamide radical) (DE Offenlegungsschriften 2523633 and 2732292). a secondary amine, for example, dimethylamine, and an aldehyde — desirable — formaldehyde or a ketone, for example, an acetone, a methyl ethyl ketone or a cyclohexanone and phenols, for example, a phenol, nonyl phenol, or a bisphenol — since — it is manufactured — a known Mannich base is also essentially a suitable catalyst.

[0022] The tertiary-amine catalysts which have a reactant hydrogen atom on an isocyanate radical are a resultant with triethanolamine, a triisopropyl amine, N-methyldiethanolamine, N-ethyl diethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, them and propylene oxide, and/or alkylene oxide like ECHIRENOKISHIDO, and a second class-tertiary amine currently indicated by DE Offenlegungsschrift 2732292.

[0023] Other suitable catalysts include Syros Amin who has carbon-silicon association, 2 [for example,] which are indicated by DE-1229290 (it corresponds to U.S. Pat. No. 3620984 which constitutes a part of indication of this invention), 2, and 4-trimethyl-2-SHIRAMORUHORIN and 1, and 3-diethyl aminomethyl tetramethyl disiloxane.

[0024] A nitrogen content base, for example, tetraalkylammonium hydroxide, an alkali-metal hydroxide, for example, a sodium hydroxide, alkali-metal phenolate, for example, sodium phenolate, or an alkali-metal alkoxide, for example, sodium methylate, is suitable to use it as a catalyst. Hexahydrotriazine can also be used as a catalyst (DE Offenlegungsschrift 1769043).

[0025] The reaction of a NCO radical and an isocyanate reactivity hydrogen atom is promoted very much by a lactam and the aza-lactam, and a meeting component is first formed between a lactam and an isocyanate reactivity hydrogen atom content compound. Such meeting compounds and those catalyses are indicated by DE Offenlegungsschrift en2062286, 2062289, and 2117576 (it corresponds to U.S. Pat. No. 3758444 which constitutes a part of indication of this invention), 2129198, 2330175 and 2330211.

[0026] An organometallic compound, especially an organic tin compound can also be used as a catalyst. Besides a sulfur content compound (indicated by DE Auslegeschrift 1769367 and U.S. Pat. No. 3645927 which constitutes a part of indication of this invention) like dioctyl tin mercaptide A suitable organic tin compound mainly The tin (II) salt of a carboxylic acid For example, tin (II) acetate, tin (II) octoate, tin (II) ethylhexoate, And they are tin (II) RARURETO and a tin (IV) compound, for example, dibutyl tin oxide, dibutyl tin dichloride, dibutyl tin diacetate, a dibutyl tin JIRAU rate, a dimethyl tin JIRAU rate, dibutyltin maleate, and dioctyl tin diacetate.

[0027] Although it is natural, all the aforementioned catalysts can also be used as mixture. It is the combination of an organometallic compound, and an amidine, aminopyridine or a hydrazino pyridine which lengthens especially interest (for example, indicated by DE Offenlegungsschrift 2434185, 2601802, and en 2603834).

[0028] the explanation about other general catalysts used for this invention, and the operation mechanism of those catalysts — the [for example, /Kunststoff-Handbuch and] — it is indicated by a VII volume, Vieweg and Hochtlen issue, Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, and p.96-102.

[0029] Generally a catalyst is used for isocyanate based on the total quantity of the compound which has at least two reactant hydrogen atoms in about 0.001 - 10% of the weight of an amount.

[0030] c) Surface activity adhesives, for example, an emulsifier, and a cellular stabilizer can also be used for manufacture of Layer A. The example of a suitable emulsifier is the sodium salt of castor oil sulfonate or a fatty acid and the salt of an amine, for example, oleic acid diethylamine, and stearin acid diethanolamine. The alkali-metal salt or ammonium salt of a sulfonic acid, for example, dodecylbenzenesulfonic acid, dinaphthyl methansulfonic acid, a fatty acid, for example, a ricinoleic acid, or a polymer fatty acid can also be used as a surfactant.

[0031] Generally a suitable cellular stabilizer changes including a polyether siloxane, especially a water-soluble polyether siloxane. Generally these compounds are manufactured by combining the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide with a poly dimethylsiloxane radical. Such a cellular stabilizer is indicated by U.S. Pat. No. 2834748 which constitutes a part of indication of this invention, No. 2917480, and No. 3629308. The polysiloxane-polyoxyalkylene copolymer which is carrying out multi-way branching (multiple branched) through an allophanate radical which is indicated by DE Offenlegungsschrift 2558523 lengthens especially interest.

[0032] d) A reaction inhibitor, for example, acid reacting matter, for example, a hydrochloric acid, or an organic-acid halogenide, Essentially And the cellular modifier of a known class (cell regulators), For example, paraffin, fatty alcohol, or dimethylpolysiloxane, In a pigment or a color, and a row essentially And the flame proofing agent of a known class For example, tris (chloro ethyl) phosphate, tricresyl phosphate, or ammonium phosphate, And ammonium poly phosphate, aging, and the stabilizer to the effect of an outdoor exposure, The matter which has a plasticizer, ** mold, and the sterilization effectiveness, and a bulking agent, For example, a barium sulfate, porosity diatomaceous earth, carbon black, and processing chalk (prepared chalk) can be contained in the polyurethane generation reaction mixture used as a layer A of the composite material of this invention.

[0033] the explanation about the usage and operation format of other examples of the surface activity additive which can be used for this invention at arbitration, a cellular stabilizer and a cellular modifier, a reaction inhibitor, a stabilizer, a flame retarder, a plasticizer, a color, a bulking agent, ** mold, and the sterilization matter, and these additives — the [Kunststoff-Handbuch and] — it is indicated by a VII volume, Vieweg and Hochtlen edit, Carl Hanser Verlag, Munich, and 1966, p.103-113 [for example,].

[0034] It is suitable for all known thermoplastics using it as a thermoplastics ingredient which constitutes the

layer B of this invention. Thermoplastic polyolefine includes a compound like polypropylene or polyethylene, a polycarbonate, polyester carbonate, a styrene copolymer, a rubber content graft styrene copolymer, for example, an ABS polymer, polyamides, and/or those thermoplastic mixture preferably. The following polymer is suitable especially as a thermoplastics ingredient of Layer B.

[0035] Polyolefine like the polyethylene which has the high density and low consistency which can be manufactured by the known approach (Ullmann (the 4th edition)19 and p.167 or subsequent ones Winnacker-Kuckler (the 4th edition) 6,353-367, Elias and Vohwinkel, Neue Polymer Werkstoffe fur die industrielle Anwendung, Munich, Hanser, 1983), i.e., the consistency of $0.91 \text{ g/cm}^3 - 0.97 \text{ g/cm}^3$.

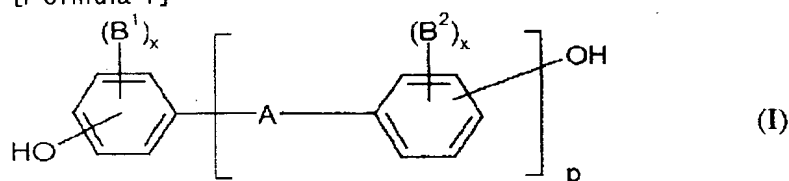
[0036] The polypropylene which has the weight average molecular weight which is $10,000 \text{ g/mol} - 1,000,000 \text{ g/mol}$ which can be manufactured by the known approach is also suitable. These manufacture approaches are indicated after; Ullmann (the 4th edition)19, p. or subsequent ones 195; and Kirk-Othmer (the 3rd edition)16, and p.357 after; Houben-Weyl E 20/2 and p.722 after Ullmann (5th edition) A10 and p.615.

[0037] The copolymer of said olefin or a copolymer with other alpha olefins is also suitable to use it as a thermoplastics ingredient of the layer B of this invention. : in which some suitable examples include the following — ethylene and a butene — A hexene And/Or a polymer with octene; EVA ; EEA (Ethylene-vinyl acetate copolymer) ; EBA (Ethylene-ethyl acrylate copolymer) ; EAS (Ethylene-butyl acrylate copolymer) ; EVK (Acrylic-acid-ethylene acrylate copolymer) ; EPB (Ethylene-vinylcarbazole copolymer) ; EPDM (Ethylene-propylene block copolymer) (Ethylene-propylene-diene copolymer) P.B (polybutylene) P.MP (poly methyl pentene) P.IB (polyisobutylene) NBR (acrylonitrile-butadiene copolymer); polyisoprene; — methyl-butylene copolymer; — And an isoprene-isobutylene copolymer.

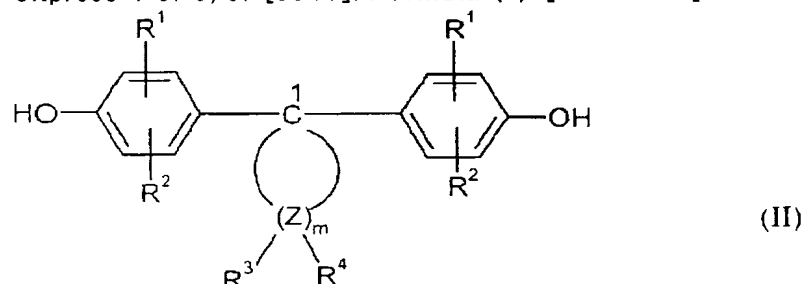
[0038] Such a manufacture approach of a polymer For example, Kunststoff-Handbuch, the — IV volume — Munich and Hanser Verlag, After Ullmann (the 4th edition)19 and p.167; Winnacker-Kuckler (4th edition) 6,353-367 Elias and Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe, and Munich, It is indicated by Hanser, 1983; Franck and Biederbick, Kunststoff Kompendium Wurzburg, Vogel, and 1984.

[0039] A suitable thermoplastics ingredient to use it as a compound layer B of this invention is thermoplastic aromatic series polycarbonate, especially formula (I): [0040].

[Formula 1]



A Inside of [type : Single bond, C1 - C5 alkylene group, C2 - C5 alkylidene radical, C5 - C6 cyclo alkylidene radical, -S-, -SO₂-, -O-, -CO-, C6 - C12 arylene radical could be expressed, and these may condense with other rings which have a hetero atom in arbitration. Or B¹ and B² x becomes independent each. respectively — becoming independent — C1 - C8 alkyl group, and C6 - C10 aryl group — desirable — a phenyl group, and C7 - C12 aralkyl radical — desirable — benzyl and a halogen atom — desirable — chlorine or a bromine — expressing —; — It is a thing based on the diphenol which expresses 0, 1, or 2 and is shown by] to which; and p express 1 or 0, or [0041]. Formula (II): [Formula 2]



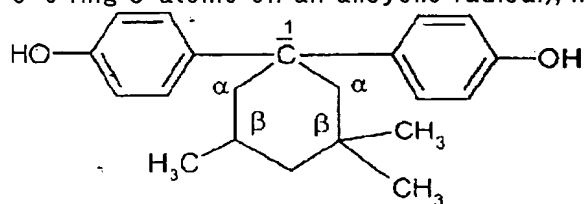
R¹ and R² become independent, respectively. Inside of [type : A hydrogen atom, a halogen atom, Preferably Chlorine or a bromine, C1 - C8 alkyl group, C5 cycloalkyl radical, Phenyl C1 - C4 alkyl group, especially benzyl are expressed preferably. C6 - C10 aryl group — desirable — a phenyl group, and C7 - C12 aralkyl radical —, m The integer of 4 or 5 is expressed preferably. 4-7 — R³ and R⁴ A hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group is expressed preferably 6 alkyl group. it chooses independently about each Z, respectively — having — respectively — becoming independent — a hydrogen atom, and C1-C —; and Z carbon — expressing — however — at least — one — a piece — Z — an atom — setting — R — three — and — R — four —

coincidence — an alkyl group — expressing — things — a condition — ** — carrying out —] — being shown — having — alkylation — dihydroxy — phenyl — cycloalkane — including .

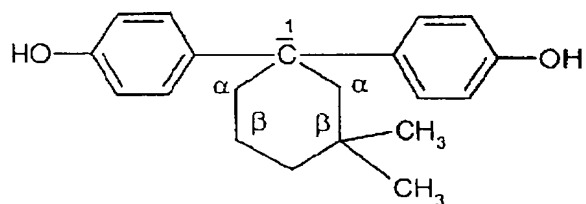
[0042] The example of the suitable diphenol of said formula (I) A hydroquinone, resorcinol, 4 and 4'-dihydroxydiphenyl, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2, 4-screw (4-hydroxyphenyl)-2-methyl-butane, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2 and 2-screw (3-chloro-4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl) propane is included.

[0043] The desirable diphenol of a formula (I) is 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (3, 5-dichloro-4-hydroxyphenyl) propane and 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane.

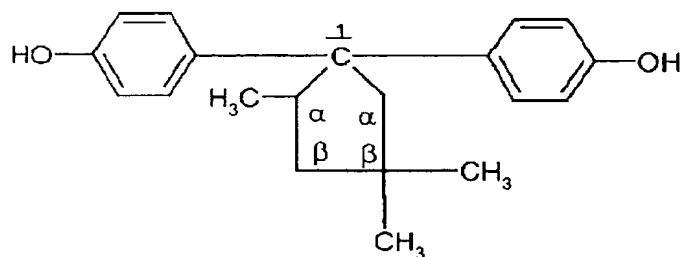
[0044] The inside of a formula (dihydroxydiphenyl cycloalkane [type (II) to which the desirable diphenol of (II) has 5-6 ring C atoms on an alicyclic radical), m=4 or 5], for example, a formula, It is [Formula 3].



(IIa)



(IIb)



(IIc)

It is the diphenol come out of and shown, and is 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl). — Especially a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane (formula IIa) is desirable.

[0045] A polycarbonate desirable to this invention can be branched by the known approach. If it says to accuracy more, it is desirable to branch them by incorporating the compound which has 0.05-2.0-mol the compound of % of a three functional values or the functional value beyond it, for example, three pieces, and a phenolic group beyond it based on the sum total mol of the diphenol used. The example of a suitable compound is : [0046] which is as follows. Phloroglucinol; 4, 6-dimethyl - 2, 4, 6-Tori (4-hydroxyphenyl) a heptene -2; 4 and 6-dimethyl - 2, 4, and 6-Tori (4-hydroxyphenyl) heptane; — 1, 3, and 5-Tori (4-hydroxyphenyl) benzene; — 1 and 1 — 1-Tori (4-hydroxyphenyl) ethane; Tori Phenylmethane; (4-hydroxyphenyl) 2 and 2-screw (4 and 4-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexyl) propane;

[0047] 2, 4-screw Isopropyl phenol; 2 6-screw (2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methyl phenol; 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2, 4-dihydroxy phenyl) propane; hexa (4-hydroxyphenyl) () [4-] (4-hydroxyphenyl isopropyl) phenyl alt.-terephthalic-acid ester; — tetrapod (4-hydroxyphenyl) methane; — tetrapod (4-(4-hydroxyphenyl isopropyl) phenoxy) methane; and 1 — 4-screw (4', 4''-dihydroxy triphenyl) Benzene (methyl).

[0048] Other 3 functional-value compounds which can be used are 2, 4-dihydroxybenzoic acid, trimesic acid, cyanuric chloride and 3, and 3-screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-. — 2 and 3-dihydroIndore is included.

[0049] A polycarbonate desirable besides the bisphenol A gay polycarbonate is copoly carbonate of a maximum of 15-mol % 2 and 2-screw (3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl) propane and bisphenol A based on the sum total mol of diphenol.

[0050] The aromatic series polycarbonate used for manufacture of the layer B of composite material can be partially replaced by aromatic polyester carbonate.

[0051] An aromatic series polycarbonate and/or aromatic series BORIESUTERU carbonate suitable as a thermoplastics ingredient of Layer B are known from reference, and/or can be manufactured by the known approach from reference. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, and 1964 can be referred to concerning manufacture of an aromatic series polycarbonate.

[0052] for example, a phase-boundaries side method (phase interface process) — arbitration — a chain terminator — using it — and arbitration — the branching agent of three functional values or the functional value beyond it — using it — diphenol and carbonyl halide — desirable — a phosgene and/or aromatic series dicarboxylic acid dihalide — an aromatic series polycarbonate and/or aromatic polyester carbonate can be preferably manufactured by the reaction with benzene dicarboxylic acid dihalide.

[0053] Other suitable thermoplastics ingredients to use it as a layer B of the composite material of this invention include the styrene copolymer of the acrylic ester which has one – eight C atoms in one kind or at least two kinds of ethylene nature partial saturation monomers (namely, vinyl monomer), for example, styrene, alpha methyl styrene, ring permutation styrene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, methyl methacrylate, a maleic anhydride, N-permutation maleimide, and an alcoholic component (meta).

[0054] This copolymer is resin-like and does not contain rubber. A desirable styrene copolymer changes including at least one kind of monomer chosen from at least one kind of monomer chosen from styrene, alpha methyl styrene, and/or ring permutation styrene and acrylonitrile, a methacrylonitrile, methyl methacrylate, a maleic anhydride, and/or N permutation maleimide.

[0055] It is desirable that the phase tare quantitative ratios in a thermoplastic copolymer are 60 – 95% of the weight of a styrene monomer and 40 – 5% of the weight of other vinyl monomers (based on 100 % of the weight of copolymers).

[0056] Especially a desirable copolymer is [styrene, acrylonitrile, and arbitration] a copolymer with methyl methacrylate at a copolymer, styrene and alpha methyl styrene, acrylonitrile, and arbitration with methyl methacrylate in a copolymer, alpha methyl styrene, acrylonitrile, and arbitration with methyl methacrylate.

[0057] A styrene-acrylonitrile copolymer is known in a field for the time being, and can be manufactured according to a radical polymerization especially an emulsion polymerization, a suspension polymerization, solution polymerization, or a bulk polymerization. As for these copolymers, it is desirable to have measurement by 15,000–200,000g [/mol] weight-average-molecular-weight (Mw) (light scattering and sedimentation).

[0058] Especially a desirable copolymer includes the random formation copolymer (statistically built-up copolymers) of the styrene and the maleic anhydride which can be preferably manufactured from the monomer which corresponds with an inadequate reaction according to a continuation bulk polymerization or solution polymerization.

[0059] The ratio of these two components of the suitable random formation styrene-maleic-anhydride copolymer for this invention may change broadly. A desirable maleic-anhydride content is 5 – 25 % of the weight.

[0060] A polymer can also contain ring permutation styrene, for example, p-methyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, and other permutation styrene, for example, alpha methyl styrene, instead of styrene.

[0061] The number average molecular weight (number average Mn) of a styrene-maleic-anhydride copolymer may change broadly. As for the range, it is desirable that it is 60,000–200,000g/mol. The limiting viscosity (in 25 degrees C, it measures among dimethylformamide) of 0.3–0.9 is desirable to these products.

[0062] The graft copolymer is also suitable for using it as a thermoplastics ingredient of Layer B. These are acrylic ester which is the graft copolymer which has rubber-like elasticity, and has at least one – 18 C atoms in chloroprene which can actually be obtained from at least two kinds of following monomers, 1,3-butadiene, an isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, a propylene, vinyl acetate, and an alcoholic component (meta). The polymer of such a class is indicated by "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), the 14th /one volume, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, and p.393–406. A bridge is partially constructed over a desirable graft polymer, and it has 60% of the weight or more of a gel content most preferably 40% of the weight or more 20% of the weight or more.

[0063] A desirable graft copolymer For example, polybutadiene, EPDM, The copolymer which consists of the styrene, acrylonitrile, and/or alkyl (meta) acrylate by which the graft was carried out to a butadiene-styrene copolymer and the aforementioned acrylic rubber; Alkyl acrylate or alkyl methacrylate, vinyl acetate, The polybutadiene by which the graft was carried out with acrylonitrile, styrene, and/or alkyl styrene, a butadiene / styrene copolymer or a butadiene /acrylonitrile copolymer, the poly isobutene, or polyisoprene is included. Especially a desirable polymer is for example, an ABS polymer.

[0064] A graft copolymer can be manufactured according to an approach, for example, a bulk polymerization, a suspension polymerization, a known emulsion polymerization, or a known massive-suspension polymerization.

[0065] The thermoplastic polyamide which can be used as a layer B of the composite material of this invention

includes preferably a polyamide 66 (polyhexamethylene horse mackerel pin amide) or the annular lactams which have five – 12 C (carbon) atoms, and those mixture that uses as a principal component a lauryl lactam, the polyamide of epsilon caprolactam [the = polyamide 6 (poly caprolactam)] or the copoly amide which has 6 or 66 as a principal component, or said polyamide. A desirable copoly amide is manufactured according to the activity anionic polymerization which uses the poly caprolactam as a principal component.

[0066] In an industrial scale, the activity anionic polymerization to the polyamide of a lactam is performed to arbitration using a shock-proof modifier the solution of the catalyst in a lactam, and by manufacturing the solution of the activator in a lactam independently, and, generally the presentation of two solutions is a presentation which obtains all combination needed when they are together put at an equal rate. However, this is not required. Various presentations can be chosen equally, for example, thick activator melt and catalyst melt can be added to lactam melt. Depending on compatibility, other additives can be added to activator melt, catalyst melt, or arbitration at lactam melt.

[0067] 80 degrees C – 200 degrees C, preferably, a polymerization mixes each solution in 100 degrees C – 140 degrees C, and is performed by forming all compounds.

[0068] A catalyst is the alkali-metal lactam or alkaline-earth-metal lactam as a solution in a lactam preferably, and is the most desirable. [of the sodium KAPURORAKUTA mate in epsilon caprolactam]

[0069] the activator used for this invention — N-alkyl lactam or an acid chloride — desirable — aliphatic series isocyanate — it is the oligomer of hexamethylene di-isocyanate especially preferably. An activator can be used as the pure substance and a solution for example, in N-methyl pyrrolidone. The solution of an activator is desirable.

[0070] The composite material of this invention can be manufactured by the known approach. It is desirable to manufacture beforehand the layer B of the composite material which changes including a thermoplastic polymer, to make the polyurethane generation system of reaction apply and react to the preliminary manufacture thermoplasticity polymer which constitutes Layer B, and to form the polyurethane layer A of composite material. Depending on the reactivity of a polyurethane reaction component, preliminary mixing of these can be carried out, or it can mix between adhesion (deposition) or an application process by the known approach. Generally (and preferably), application of a polyurethane reaction component is performed by spraying, knife coating, or calendaring. A known approach can be used and the composite material of this invention can also be manufactured by coincidence extrusion.

[0071] One step of polyurethane reaction component is made to react especially by law (singel-stage method) or the step method (one-step process), the prepolymer method, or the semi prepolymer method.

[0072] Between manufactures of PU (polyurethane) foamed plastics, it can also foam in closed mold by this invention. In this case, a reaction mixture is introduced into the mold which already contains the layer B of composite material. Suitable die materials are a metal, for example, aluminum, or plastics, for example, an epoxy resin. Foaming sexual response mixture foams in a mold, and forms composite-material mold goods. Foaming in a mold can be performed by the approach the front face of mold goods has cellular structure. It can also foam by the approach mold goods have a solid skin (solid skin) and a cellular core. In this embodiment, it can carry out by introducing foaming sexual response mixture into a mold in an amount with which the formed foamed plastics fill a mold exactly. However, more foaming sexual response mixture than an initial complement can be introduced into a mold, and it can also carry out by filling the interior of a mold with foamed plastics. In the case of the latter, actuation includes "fault loading" which is generally a known procedure in a field for the time being.

[0073] In many cases, known "external release agent" is used for an essential target like silicon oil along with between foaming in a mold. An external release agent and the so-called mixed "internal release agent" can be used for arbitration.

[0074] Room-temperature-setting foamed plastics can also be manufactured by this invention. it is based on block foaming or desirable to continuation manufacture of the composite material of this invention, although it naturally comes out — foamed plastics can also essentially be manufactured by the known double conveyor belt method.

[0075] Manufacture of the polyurethane composite material in sandwich structure is also desirable. This kind of approach can be performed as deposition construction (depot-constructing process) or covering construction (cover-constructing process). Both deposition construction and covering construction are essentially known. Bisection shell (for example, enveloping layer made from plastic material) is manufactured, next it puts into a mold, and the cavity between shell is made to foam with PU form in the deposition method (packing structure method (filling method of construction)). In covering construction, the core of PU form is put into a mold, next it covers with suitable covering material like one sort of said thermoplastics. Covering construction is desirable to manufacture of sandwiches composite material.

[0076] In order to manufacture a solid PU ingredient, two kinds of PU reaction components are made to react by mixing directly in a room temperature as mentioned above. Additional covering of the following layer A can be based on the conventional painting and metallizing, or additional covering of a polymer layer (for example, the layer A) can perform it.

[0077] The composite material of this invention is used mainly as covering material of manufacture of an automobile especially internal lining, for example, a dashboard, or a covering pillar (covering pillars). Vocabulary which is used in this specification and which is called molecular weight means number average molecular weight, unless it mentions specially.

[0078] The following example explains this invention.

[0079]

[Example] The content of the unreacted reaction component which has a ether group in the polyurethane which constitutes the layer A of composite material was measured as follows.

[0080] The polymer layer A was mechanically separated from composite material, it ground mechanically, and a solvent like a methylene chloride extracted. Next, the unreacted polyether component in an extract was measured with the chromatography combined with the NMR spectral-analysis method or IR spectral-analysis method.

[0081] Joint adhesion was examined by the following approach by DIN 53 357.

[0082] By related DIN Standard, the polymer layer A was applied to Supporters B with the gestalt of a thin film. Next, for example, the separating power between separation of composite material was measured by the conventional roller friction test by DIN 53 357.

[0083] The polyurethane layer A which has the example 1 following presentation was applied to the polymer supporters B who consist of the polycarbonate ((number-average-molecular-weight M_n) = 12,000g/mol) based on a bisphenol.

[0084] For this purpose, the 3 functional-value polyether which has the (molecular-weight M_n) = 7,000g/mol manufactured from propylene oxide and ethylene oxide was fully mixed with 4 and 4'-G SOSHIANATO diphenylmethane (MDI) and water (it is based on the weight of MDI and is 1 % of the weight) in stoichiometry (NCO:OH). In order to carry out simulation of the isolation unreacted polyether, the polyethylene oxide which has the unreacted end group (end group: diphenyl methyl and methyl) of the same molecular weight (M_n = 7,000g/mol) was added by the concentration of 4,000 ppm. Next, in order to ensure obtaining uniform thickness, the casting frame was used for polycarbonate supporters' surroundings, and the mixture was immediately poured into the polycarbonate supporters B.

[0085] After saving such composite material in the conditions for which an industrial product is used, by exfoliating preservation) for 0 - 14 days, and a sample strip with a width of face of 20mm in (80 degree C and 80% relative humidity, (90-degree roller friction test) and the polyurethane foam layer were removed, separating power was measured, and joint adhesion was evaluated. After separation of the base material from a polyurethane layer, it asked for the polyether concentration on the front face of a base material by measuring the C-O content of Cls Rhine (Cls line) with the X-ray-photoelectron-spectroscopy analysis method (XPS).

[0086] The increment in the passage of time of the polyether concentration on the separated front face of a base material is shown in drawing 1 . It is understood from drawing 2 that the increment in the polyether concentration in the interface of two layers between preservation (it asks with the C-O content on the front face of a base material separated by XPS) leads to reduction of joint adhesion.

[0087] ; unreacted end group which added the unreacted polyether by the concentration of 400 ppm (4,000 ppm is replaced) although carried out like 1 two examples: M_n = 7,000g/mol polyethylene oxide which has dimethyl and methyl. The increment with the passage of time in the polyether concentration in a separation base material front face increased to the C-O content of 20 atom % in 2.5-N separating power 14 days after. As compared with Example 1, the low concentration of an unreacted polyether showed the remarkable reduction in separating power.

[0088] Although carried out like example 3 (comparison) example 1, an unreacted polyether was not added but the reserve time in 80 degrees C and 80% relative humidity was a maximum of 30 days. In all cases, the separating power which determines joint adhesion was $\geq 6N$.

[0089] These three examples show that joint adhesion decreases notably, when the unreacted residual content of the component which has a ether group exceeds 400 ppm.

[0090] In order to illustrate this invention, it explained to the detail above, but it does not pass over such explanation to the thing for illustrating, but except being specified to a claim, if it does not deviate from the intention and range of this invention but modification can be added by this contractor, he shall understand it.

[0091] The desirable mode of this invention is as follows.

1. Composite material according to claim 1 which has residual content of reaction component which has ether

group 100 ppm or less which Layer A produces from manufacture of polyurethane.

2. Composite material according to claim 1 with which polyurethane of layer A of composite material has HORIZON tongue form or polyurethane coat, and changes.

3. Composite material according to claim 1 with which thermoplastics ingredient of layer B of composite material changes including polycarbonate, polyester carbonate, styrene copolymer, corresponding graft copolymers, or those mixture.

[0092] 4. Composite material according to claim 1 with which thermoplastics ingredient of layer B of composite material changes including polyolefine or polyamide.

5. Composite material given in said 4th term as which this polyolefine is chosen from group to which it changes from polyethylene, polypropylene, and ethylene-propylene copolymer.

6. It is a composite material given in said 4th term chosen from the group to which this polyamide changes from a polyamide 6 and polyamides 6 and 6 preferably.

[0093] 7. Composite material given in said 3rd term of which polyurethane of layer A of composite material consists including polyurethane foam which has residual content of reaction component which has ether group 100 ppm or less, and thermoplastics ingredient of layer B of composite material consists including polycarbonate.

8. Approach according to claim 2 the polyurethane generation system of reaction has residual content of reaction component which has ether group 100 ppm or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the increment in the passage of time of the polyether concentration on the front face of a base material measured in Example 1.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation of the C-O content and exfoliation force which were measured in Example 1.

[Translation done.]

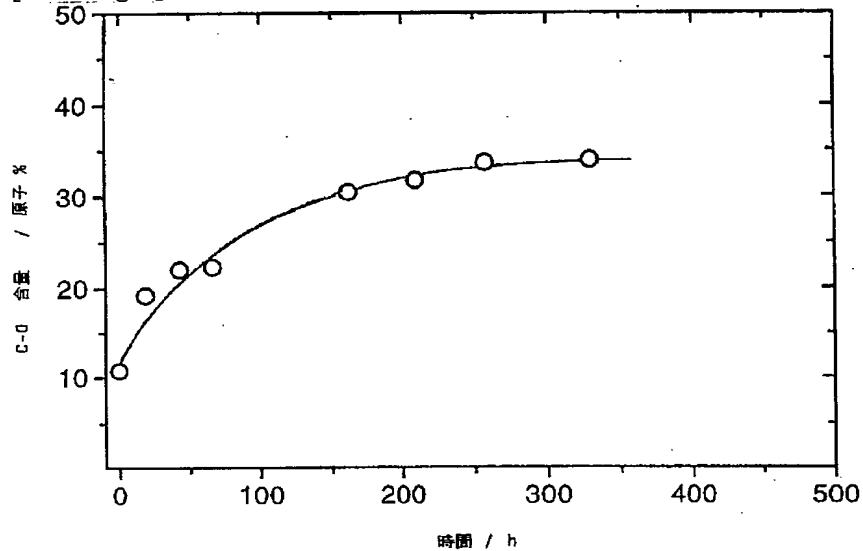
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

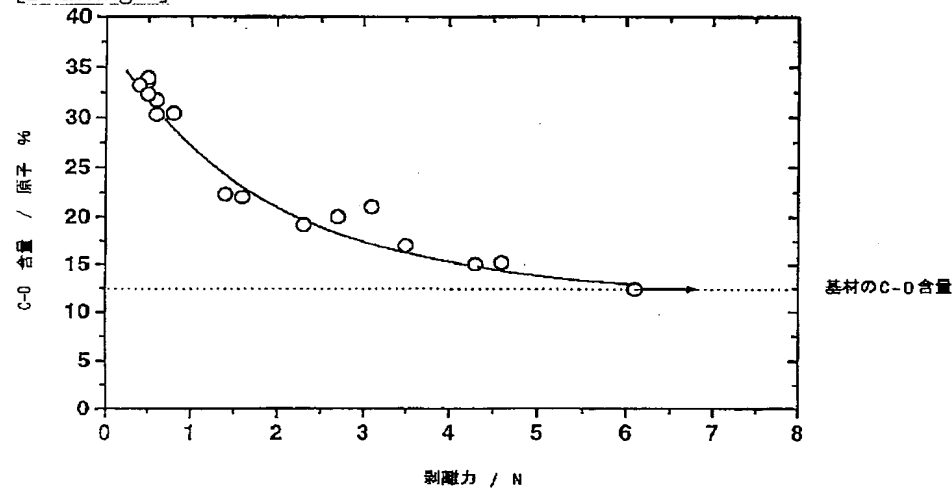
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-10004

(P2001-10004A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 3 2 B 27/40

B 3 2 B 27/40

C 0 8 G 18/06

C 0 8 G 18/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-154733(P2000-154733)

(22) 出願日 平成12年5月25日 (2000.5.25)

(31) 優先権主張番号 19924092-2

(32) 優先日 平成11年5月26日 (1999.5.26)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 カルステン・ライース

ドイツ連邦共和国50968ケルン、レイボル
トシュトラッセ58番

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

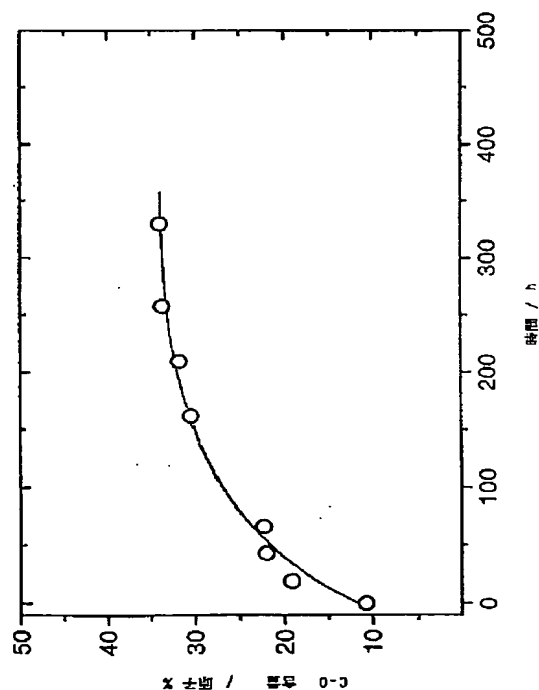
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンおよび他の熱可塑性材料からできている安定な付着性複合材料、その製造方法、および自動車におけるその使用法

(57) 【要約】

【課題】 ポリウレタンおよび他の熱可塑性材料からできている安定な付着複合材料、その製造方法、および自動車におけるその使用法を提供する。

【解決手段】 A) (a) 少なくとも1種類のポリイソシアネート、および (b) 少なくとも1種類のイソシアネート反応性成分を反応させることによって形成される、ポリウレタンを含んで成る少なくとも1つの層; および、B) ポリウレタン層A) に直接に結合され、ポリウレタン層A) と異なる熱可塑性プラスチック材料を含んで成る、少なくとも1つの層; を有して成る、相互に直接に結合される少なくとも2つの層から成る複合材料であって、それにおいて、層A) が、ポリウレタンの製造から生じる400ppm以下、好ましくは100ppm以下の、エーテル基を有する反応成分の残留含有量を有する複合材料を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 相互に直接に結合される種々のプラスチック材料の少なくとも2つの層を有して成る複合材料であって、該複合材料が、

A) ポリウレタンを含んで成る少なくとも1つの層；および

B) 層A)に直接に結合され、A)と異なる熱可塑性プラスチック材料を含んで成る、少なくとも1つの層；を有して成り、

層A)が、ポリウレタンの製造から生じる400ppm以下のエーテル基を有する反応成分の残留含有量を有する複合材料。

【請求項2】 相互に直接に結合される、異なるプラスチック材料の少なくとも2つの層を有して成る複合材料の製造方法であって、該方法が、

(1) (A) (a) 有機ポリイソシアネートおよび (b) イソシアネート反応性成分を含んで成るポリウレタン生成反応系を、(B) 予備製造熱可塑性ポリマー、に適用し；および(2) ポリウレタン生成反応系を十分に反応させ、それによって、少なくとも2種類のプラスチック層を有して成る複合材料を形成し、ここで、ポリウレタン生成反応系が、多くとも400ppmのエーテル基を有する反応成分の残留含有量を有する；ことを含んで成る方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1つの層がポリウレタンを含んで成る、それに直接に結合される層が異なる熱可塑性プラスチック材料を含んで成る、少なくとも2つのプラスチック材料層を有して成る複合材料を提供する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性材料、およびポリウレタン、特にポリウレタンフォームから成る複合材料が、充分な結合付着性を有さないことが既知である。結合付着性は、付着促進層(adhesion-promoting layers)の使用によって向上させることができる。しかし、必要とされる処理(working-up)およびリサイクリング工程が、できる限り異なることが好ましい材料の使用を必要とする故に、この方法は、そのような複合材料が益々使用される自動車工業における用途に好ましくない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリウレタンからできている層と、それに直接に結合される他の熱可塑性材料からできている層との結合付着性を十分に向上させることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】この目的は、

A) (a) 少なくとも1種類のポリイソシアネート、および(b) 少なくとも1種類のイソシアネート反応性

成分を反応させることによって形成されるポリウレタンを含んで成る少なくとも1つの層；および

B) ポリウレタン層A)に直接に結合され、ポリウレタン層A)と異なる熱可塑性プラスチック材料を含んで成る、少なくとも1つの他の(すなわち、第二の)層；を有して成る、相互に直接に結合されている少なくとも2つの層から成る複合材料であって、層A)が、ポリウレタンの製造から生じる400ppm以下、好ましくは100ppm以下の、エーテル基を有する反応成分の残留含有量を有する複合材料を提供することによって、本発明によって達成される。

【0005】エーテル基を有する反応成分のこの含有は、層A)を形成するポリウレタンの製造または形成において、イソシアネート成分と反応しなかったイソシアネート反応性成分である。

【0006】層A)として本発明に使用されるポリウレタンまたはポリウレタンウレアは、1種類またはそれ以上のポリイソシアネートと、イソシアネート反応性水素原子を有する1種類またはそれ以上の多官能価化合物、好ましくはポリオールとの反応によって得ることができる。

【0007】好適なポリイソシアネートは、ポリウレタン化学において既知の、一般に使用されるポリイソシアネートであるのが好ましい。特に、これらは、芳香族ポリイソシアネート、例えば、2,4-ジイソシアナートトルエン、および、これと2,6-ジイソシアナートトルエンとの工業混合物、4,4'-ジイソシアナートジフェニルメタン、および、これと対応2,4'-および2,2'-異性体との混合物、ジフェニルメタン系のポリイソシアネート混合物、アニリン/ホルムアルデヒド縮合物のホスゲン化(phosgenation of aniline/formaldehyde condensation)によって本質的に既知の方法によって得ることができるポリイソシアネート、これらの工業ポリイソシアネートのビウレットまたはイソシアネート含有変性生成物、および、特に、これらの工業ポリイソシアネートおよびイソシアネート反応性水素原子を有する好適な多官能価成分として好適であるとして下記に記載されている種類の単純ポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールに基づく前記の種類のNCOプレポリマー、ならびに、そのようなイソシアネートの混合物であり、但し、それらが保存において十分に安定であることを条件とする。

【0008】高分子量変性ポリイソシアネートの中で、ポリウレタン化学において既知の、末端イソシアネート基を有し、400~10,000g/モル、好ましくは600~8,000g/モル、より好ましくは800~5,000g/モルの数平均分子量を有するプレポリマーが特に興味を引くものである。これらの化合物は、前記に例として記載した1種類またはそれ以上の過剰量の単純ポリイソシアネートを、イソシアネート基と反応し得る

少なくとも2個の基を有する1種類またはそれ以上の有機化合物、特に有機ポリヒドロキシル化合物と反応させることによって、本質的に既知の方法によって製造される。

【0009】この種の好適なポリヒドロキシル化合物は、62～599 g/モル、好ましくは62～200 g/モルの数平均分子量を有する単純多価アルコール、例えば、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、または2,3-ブタンジオール、および、600～8,000 g/モル、好ましくは800～4,000 g/モルの数平均分子量を有し、少なくとも2個、一般に2～8個、好ましくは2～4個の第一級および/または第二級ヒドロキシル基を有する、ポリウレタン化学において本質的に既知の種類の比較的高分子量のポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールである。当然であるが、前記に例として記載した種類の低分子量（数平均）ポリイソシアネート、およびイソシアネート基に反応性の基を有するそれほど好ましくない化合物、例えば、ポリチオエーテルポリオール、ヒドロキシル含有ポリアセタール、ポリヒドロキシポリカーボネート、ヒドロキシル基含有ポリエステルアミド、またはオレフィン性不飽和化合物のヒドロキシル基含有コポリマー、から得られるNCOプレポリマーも使用することができる。

【0010】NCOプレポリマーの製造に好適な、イソシアネート基に反応性の基、特にヒドロキシル基を有する化合物は、例えば、本発明の開示の一部を構成する米国特許第4218543号に記載されている化合物を包含する。NCOプレポリマーの製造の間に、イソシアネート基に反応性の基を有するこれらの化合物を、NCOの過剰を維持しながら、例として前記に記載した種類の単純ポリイソシアネートと反応させる。NCOプレポリマーは一般に、10～25重量%、好ましくは15～22重量%のNCO含有量を有する。従って、本発明の開示において、「NCOプレポリマー」および「末端イソシアネート基を有するプレポリマー」は、反応生成物そのもの、およびそれと過剰量の未反応出発ポリイソシアネートとの混合物の両方を含むと理解され、「セミプレポリマー」と称される場合も多い。

【0011】ポリイソシアネート成分は、2～3、好ましくは2.3～2.7の平均官能価を有する。イソシアネート成分において所定のNCO含有量を得るために、粗MDIおよびNCOプレポリマーを混合することが有用である。粗MDIに含有される高官能価（官能価>4）の物質の割合は容易に許容されるが、但し、イソシアネート成分に対する平均官能価3を越えないことを条件とする。

【0012】好適な脂肪族ジオールは、少なくとも200 mg KOH/g、好ましくは少なくとも500 mg KOH/gのOH価を特徴とする脂肪族ジオールを包

含し、および、ポリウレタン化学において一般に使用される架橋鎖延長剤、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオールを包含する。多官能価イソシアネート反応性成分のポリオールとの向上した相溶性を有するジオールが好ましい。これらの例は、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールのような化合物である。当然であるが、混合物としての脂肪族ジオールも使用することができる。

【0013】他の好適な多官能価イソシアネート反応性成分は、5～500 mg KOH/gの平均OH価、および2～4の平均官能価を有するポリオールを包含する。10～50 mg KOH/gの平均OH価、および2.7～3の平均官能価を有するポリオールが好ましい。そのようなポリオールの例は、ポリウレタン化学において既知の、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ジヒドロキシブタン、1,6-ジヒドロキシヘキサン、ジメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリール、ソルビトール、またはサッカロースのような好適な出発分子のアルコキシル化によって得られるポリヒドロキシポリエーテルである。好適な出発分子として作用する化合物は、例えば、アンモニア、またはアミン、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,4-ジアミノトルエンまたはアニリン、アミノアルコール、またはフェノール、例えば、ビスフェノールAも包含する。アルコキシル化は、例えば、どのような順序で使用してもよいプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを使用して、行うことができる。

【0014】多官能価イソシアネート反応性成分として使用するのに好適なポリエステルポリオールは、1種類またはそれ以上の低分子量アルコールと、1種類またはそれ以上の多塩基性カルボン酸、例えば、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、またはテトラヒドロフタル酸、あるいはこれらの酸の無水物との反応によって、本質的に既知の方法によって得られる種類のポリエステルポリオールを包含し、好ましくは、イソシアネート反応性成分の粘度が高すぎないことを条件とする。エステル基を有する好ましいポリオールはヒマシ油である。ヒマシ油を含んで成る製剤、例えば、アルデヒド-ケトン樹脂のような樹脂を溶解することによって得られる製剤も好適であり、ヒマシ油の変性物および他の天然油に基づくポリオールも好適である。

【0015】好適な化合物は、例えば、高分子量重付加物または重縮合物またはポリマーが微細に分散、溶解、またはグラフトした形態で存在する、高分子量ポリヒドロキシポリエーテルも包含する。そのような変性ポリヒドロキシル化合物は一般に、例えば、重付加反応（例え

ば、ポリイソシアネートとアミノ官能性化合物の反応) または重縮合反応(例えば、ホルムアルデヒドとフェノールおよび/またはアミンの反応)がヒドロキシル基含有化合物中においてその場で行われる場合に得られる。そのような方法は既知であり、例えば、DE-A-S-1 168075および1280142、ならびにDE-A-2324134、2423984、2512385、2513815、2550796、2550797、2550833、2550882、2633293、および2639254に開示されている。例えば、本発明の開示の一部を構成する米国特許第3869413号、およびDE-A-2550860に開示されている方法によると、製造された水性ポリマー分散液をポリヒドロキシル化合物と混合し、次に、その混合物から水を除去することも可能である。

【0016】例えば、ポリエーテルの存在におけるスチレンおよびアクリロニトリルの重合(例えば、本発明の開示の一部を構成する、米国特許第3383351号、第3304273号、第3523093号、および第3110695号に開示されている)、またはポリエーテルカーボネートポリオールが存在下におけるそれらの重合(DE-PS-1769795、および本発明の開示の一部を構成する米国特許第3637909号に開示されている)に従って得られるような、ビニルポリマーによって変性されたポリヒドロキシル化合物も、ポリウレタンの製造に好適である。DE-A-2442101、2844922、および2646141によって、ビニルホスホネート、および任意に、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、またはOH官能(メタ)アクリルエステルとのグラフト重合によって変性されたポリエーテルポリオールが使用される場合に、特殊耐燃性を有するプラスチックが得られる。

【0017】多官能イソシアネート反応性化合物として使用される前記の化合物の一般的なものが、例えば、High Polymers, Vol. XVI, 「Polyurethane Chemistry and Technology」, Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, 第I巻、1982, p.32-42およびp.44-54、および第II巻、1984, p.5-6およびp.198-199、ならびに、Kunststoff-Handbuch, 第VII巻、Carl Hanser Verlag, Munich, 1983, 例えばp.45-61に記載されている。

【0018】当然であるが、前記化合物の混合物も使用することができる。イソシアネート反応性成分の平均OH価および平均官能価の規定は、特に、得られるポリウレタンの増加する脆化の結果として生じる。しかし、原則的に、ポリウレタンのポリマー/物理的特性に影響を与える可能な方法が当業者に既知であり、従って、NC O成分、脂肪族ジオールおよびポリオールを、好ましい方法で相互に適合させるかまたは組み合わせることができる。

【0019】複合層A)は、発泡されているか、または、中実形態(solid form)であり、例えばペイントまたは塗料(coating)である。本質的に既知の全ての補助物質および添加剤、例えば、分離剤、発泡剤、充填剤、触媒、および防炎剤を使用することができる。

【0020】任意に使用される補助物質および添加剤は、下記のものを包含する:

a) 発泡剤としての水および/または易揮発性無機または有機物質。好適な有機発泡剤は、例えば、アセトン、酢酸エチル、ハロゲン置換アルカン、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチリデン、塩化ビニリデン、モノフルオロトリクロロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ならびに、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、またはジエチルエーテルを包含し、好適な無機発泡剤は、例えば、空気、CO₂、またはN₂Oを包含する。発泡作用は、室温より高い温度において、例えば窒素のようなガスを放出して分解する化合物を添加することによっても得られる。そのような化合物の例は、例えば、アゾジカルボンアミドまたはアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物である。発泡剤の他の例および発泡剤の使用に関する詳細な説明が、Kunststoff-Handbuch, 第VII巻、ViewegおよびHochtlen編集、Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, 例えばp.108および109, p.453-455, およびp.507-510に記載されている。

【0021】b) 本質的に既知の種類の触媒は、例えば、第三級アミン、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエレントリアミン、および高同族体(higher homologues)(DE Offenlegungsschriften 2624527および2624528)、1,4-ジアザビシクロ-[2.2.2]オクタン、N-メチル-N'-ジメチルアミノ-N-エチルピペラジン、ビス(ジメチル-アミノアルキル)ピペラジン(DE Offenlegungsschrift 第2737787号)、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、ビス(N,N-ジエチルアミノエチル)アジベート、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N'-ジメチル-β-フェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、単環式および二環式アミン(DE Offenlegungsschrift 1720633)、ビス(ジアルキルアミノ)アルキルエーテル(本発明の開示の一部を構成する米国特許第3330782号、DE-Auslegungsschrift 1030558、DE Offenlegungsschriften 1804361および2618280)、ならびにアミド基(好ましくはホルムアミド基)を有する第三級アミン(DE Offenlegungsschriften 2523633および2732292)。第二級アミン、例えば、ジ

メチルアミン、およびアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒド、またはケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、またはシクロヘキサノン、およびフェノール類、例えば、フェノール、ノニルフェノール、またはビスフェノール、から製造される本質的に既知のマニッヒ塩基も好適な触媒である。

【0022】イソシアネート基に反応性の水素原子を有する第三級アミン触媒は、例えば、トリエタノールアミン、トリイソプロピルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、それらとプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドのようなアルキレンオキシドとの反応生成物、ならびに、DE Offenlegungsschrift 2732292に開示されている第二級-第三級アミンである。

【0023】他の好適な触媒は、炭素-珪素結合を有するシラアミン、例えば、DE-1229290（本発明の開示の一部を構成する米国特許第3620984号に対応する）に記載されている例えば2,2,4-トリメチル-2-シラモルホリンおよび1,3-ジエチルアミノメチルテトラメチルジシロキサンを包含する。

【0024】窒素含有塩基、例えば、水酸化テトラアルキルアンモニウム、アルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、アルカリ金属フェノレート、例えば、ナトリウムフェノレート、またはアルカリ金属アルコキシド、例えば、ナトリウムメチレートも、触媒として使用するのに好適である。ヘキサヒドロトリアジンも触媒として使用することができる（DE Offenlegungsschrift 1769043）。

【0025】NCO基とイソシアネート反応性水素原子との反応は、ラクタムおよびアザラクタムによっても非常に促進され、初めに、ラクタムと、イソシアネート反応性水素原子含有化合物との間に会合成分が形成される。そのような会合化合物およびそれらの触媒作用が、DE Offenlegungsschriften 2062286、2062289、および2117576（本発明の開示の一部を構成する米国特許第3758444号に対応する）、2129198、2330175、および2330211に開示されている。

【0026】有機金属化合物、特に有機錫化合物も、触媒として使用することができる。ジオクチル錫メルカプチドのような硫黄含有化合物（DE Auslegeschrift 1769367、および本発明の開示の一部を構成する米国特許第3645927号に開示されている）の他に、好適な有機錫化合物は、主としてカルボン酸の錫（II）塩、例えば、錫（II）アセテート、錫（II）オクテート、錫（II）エチルヘキソエート、および錫（II）ラルレート、ならびに錫（IV）化合物、例えば、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫ジラウレ-

ト、ジブチル錫マレエート、およびジオクチル錫ジアセテートである。

【0027】当然であるが、前記の全ての触媒は、混合物として使用することもできる。特に興味を引くものは、有機金属化合物と、アミジン、アミノピリジン、またはヒドラジノピリジンとの組み合わせである（例えば、DE Offenlegungsschriften 2434185、2601802、および2603834に開示されている）。

【0028】本発明に使用される他の一般的触媒、およびそれらの触媒の作用メカニズムに関する説明が、例えば、Kunststoff-Handbuch、第VII巻、ViewegおよびHochtlen発行、Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, p.96-102に記載されている。

【0029】触媒は一般に、イソシアネートに反応性の少なくとも2個の水素原子を有する化合物の合計量に基づいて、約0.001~10重量%の量で使用される。

【0030】c) 界面活性接着剤、例えば、乳化剤および気泡安定剤も、層A)の製造に使用することができる。好適な乳化剤の例は、ヒマシ油スルホネートのナトリウム塩、または脂肪酸およびアミンの塩、例えば、オレイン酸ジエチルアミンまたはステアリン酸ジエタノールアミンである。スルホン酸、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸またはジナフチルメタンスルホン酸、あるいは脂肪酸、例えば、リシノール酸、またはポリマー脂肪酸の、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩も、界面活性剤として使用することができる。

【0031】好適な気泡安定剤は一般に、ポリエーテルシロキサン、特に水溶性のポリエーテルシロキサンを含んで成る。これらの化合物は一般に、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのコポリマーを、ポリジメチルシロキサン基と結合させることによって製造される。そのような気泡安定剤が、例えば、本発明の開示の一部を構成する米国特許第2834748号、第2917480号、および第3629308号に開示されている。DE Offenlegungsschrift 2558523に開示されているような、アロファネート基を介して多重分岐（multiple branched）しているポリシロキサン-ポリオキシアルキレンコポリマーが、特に興味を引くものである。

【0032】d) 反応阻害剤、例えば、酸反応物質、例えば、塩酸または有機酸ハロゲン化物、ならびに本質的に既知の種類の気泡調節剤（cell regulators）、例えば、パラフィン、脂肪アルコールまたはジメチルポリシロキサン、ならびに顔料または染料、ならびに本質的に既知の種類の防炎剤、例えば、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリクレジルホスフェートまたはアンモニウムホスフェート、およびアンモニウムポリホスフェート、ならびに老化および屋外暴露の影響に対する安定剤、可塑剤、ならびに制カビおよび制菌効果を有する物質、ならびに充填剤、例えば、硫酸バリウム、多孔質珪藻土、カーボンブラック、および加工白亜（prepar-

ed chalk) を、本発明の複合材料の層A) として使用されるポリウレタン生成反応混合物に含有することができ

る。
【0033】本発明に任意に使用することができる界面活性添加剤および気泡安定剤、ならびに気泡調節剤、反応阻害剤、安定剤、難燃剤、可塑剤、染料、充填剤、制カビおよび制菌物質の他の例、ならびに、これらの添加剤の使用法および作用形式に関する説明が、Kunststoff-Handbuch, 第VII巻、ViewegおよびHochtlein編集、Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, 例えばp.103-113に記載されている。

【0034】全ての既知の熱可塑性プラスチックが、本発明の層B) を構成する熱可塑性プラスチック材料として使用するのに適している。熱可塑性ポリオレフィンが好ましく、例えば、ポリプロピレンまたはポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、スチレンコポリマー、ゴム含有グラフトスチレンコポリマー、例えば、ABSポリマー、ポリアミドおよび/またはそれらの熱可塑性混合物のような化合物を包含する。下記ポリマーが、層B) の熱可塑性プラスチック材料として特に適している。

【0035】既知の方法(Ullmann(第4版) 19, p.167以降; Winnacker-Kuckler(第4版) 6, 353~367; Elias and Vohwinkel, Neue Polymer Werkstoffe für die industrielle Anwendung, Munich, Hanser, 1983) によって製造することができる、高密度および低密度、即ち $0.91 \text{ g/cm}^3 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するポリエチレンのようなポリオレフィン。

【0036】既知の方法によって製造することができる $10,000 \text{ g/mol} \sim 1,000,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量を有するポリプロピレンも好適である。これらの製造方法が、例えば、Ullmann(第5版) A10, p.61*

* 5以降; Houben-Weyl E20/2, p.722以降; Ullmann(第4版) 19, p.195以降; およびKirk-Othmer(第3版) 16, p.357以降に記載されている。

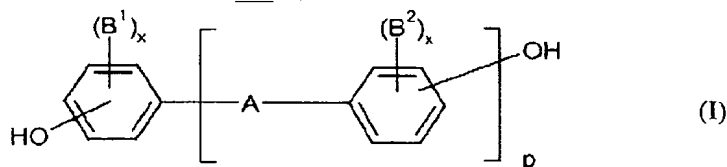
【0037】前記オレフィンのコポリマー、または他の α -オレフィンとのコポリマーも、本発明の層B) の熱可塑性プラスチック材料として使用するのに好適である。いくつかの好適な例は下記のものを包含する: エチレンと、ブテン、ヘキセンおよび/またはオクテンとのポリマー; EVA(エチレン-ビニルアセテートコポリマー); EEA(エチレン-エチルアクリレートコポリマー); EBA(エチレン-ブチルアクリレートコポリマー); EAS(アクリル酸-エチレンアクリレートコポリマー); EVK(エチレン-ビニルカルバゾールコポリマー); EPB(エチレン-プロピレンブロックコポリマー); EPDM(エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー); PB(ポリブチレン); PMP(ポリメチルペンテン); PIB(ポリイソブチレン); NBR(アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー); ポリイソブレン; メチル-ブチレンコポリマー; およびイソブレン-イソブチレンコポリマー。

【0038】そのようなポリマーの製造方法が、例えば、Kunststoff-Handbuch, 第IV巻、Munich, Hanser Verlag, Ullmann(第4版) 19, p.167以降; Winnacker-Kuckler(第4版) 6, 353~367; EliasおよびVohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe, Munich, Hanser, 1983; ならびにFranckおよびBiederbick, Kunststoff Kompendium Wurzburg, Vogel, 1984に記載されている。

【0039】本発明の複合層B) として使用するのに好適な熱可塑性プラスチック材料は、熱可塑性芳香族ポリカーボネート、特に式(I):

【0040】

【化1】

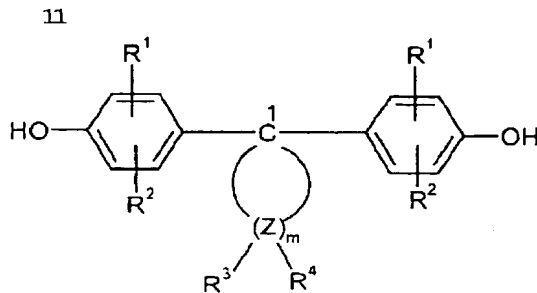


[式中: Aは、単結合、 $C_1 \sim C_3$ アルキレン基、 $C_2 \sim C_3$ アルキリデン基、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、または $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン基を表し、これらは任意にヘテロ原子を有する他の芳香環と縮合していてもよく; B^1 および B^2 は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、好ましくはフェニル基、 $C_7 \sim C_{12}$ アラ

ルキル基、好ましくはベンジル基、ハロゲン原子、好ましくは塩素または臭素を表し; 各xは、独立して、0、1、または2を表し; およびpは、1または0を表す]

【0041】式(II):

【化2】



〔式中：R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素または臭素、C₁～C₈アルキル基、C₃シクロアルキル基、C₆～C₁₀アリール基、好ましくはフェニル基、C₇～C₁₂アラルキル基、好ましくはフェニルC₁～C₄アルキル基、特にベンジル基を表し；mは、4～7、好ましくは4または5の整数を表し；R³およびR⁴は、それぞれ独立して各Zに関して選択され、それぞれ独立して、水素原子、C₁～C₈アルキル基、好ましくは水素原子、メチル基またはエチル基を表し；および、Zは、炭素を表し、但し、少なくとも1個のZ原子において、R³およびR⁴が同時にアルキル基を表すことを条件とする〕で示されるアルキル置換ジヒドロキシフェニルシクロアルカンも包含する。

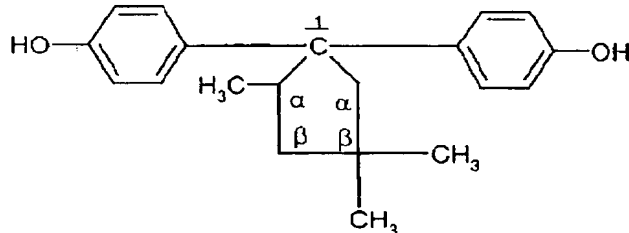
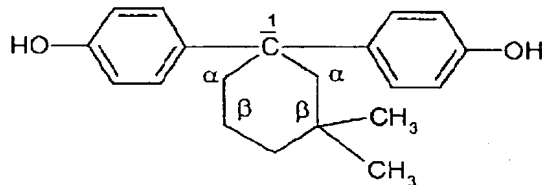
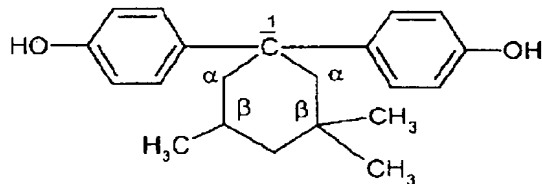
〔0042〕前記式(Ⅰ)の好適なジフェノールの例は、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) *

10 *ル)プロパン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを包含する。

〔0043〕式(Ⅰ)の好ましいジフェノールは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、および1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンである。

20 〔0044〕式(Ⅱ)の好ましいジフェノールは、脂環式基に5～6個の環C原子を有するジヒドロキシジフェニルシクロアルカン〔式(Ⅱ)中、m=4または5〕、例えば、式：

〔化3〕



で示されるジフェノールであり、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキ

サン(式IIa)が特に好ましい。

50 〔0045〕本発明に好ましいポリカーボネートは、既

知の方法によって分岐させることができる。より正確に言えば、使用されるジフェノールの合計モルに基づいて0.05~2.0モル%の、三官能価またはそれ以上の官能価の化合物、例えば、3個またはそれ以上のフェノール基を有する化合物を組み込むことによって、それらを分岐させるのが好ましい。好適な化合物の例は、下記のものである：

【0046】フロログシノール；4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘブテン-2；4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン；1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン；1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン；トリ(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン；2,2-ビス(4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル)プロパン；

【0047】2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピルフェノール；2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール；2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン；ヘキサ(4-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル)フェニル；オルト-テレフタル酸エステル；テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン；テトラ(4-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル)フェノキシメタン；および1,4-ビス((4',4''-ジヒドロキシトリフェニル)メチル)ベンゼン。

【0048】使用し得る他の三官能価化合物は、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、塩化シアヌル、および3,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールを包含する。

【0049】ビスフェノールAホモポリカーボネートの他に、好ましいポリカーボネートは、ジフェノールの合計モルに基づいて最高15モル%の2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンと、ビスフェノールAとのコポリカーボネートである。

【0050】複合材料の層B)の製造に使用される芳香族ポリカーボネートを、芳香族ポリエステルカーボネートによって部分的に置き換えることができる。

【0051】層B)の熱可塑性プラスチック材料として好適な、芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートは、文献から既知であり、および/または文献から既知の方法によって製造することができる。芳香族ポリカーボネートの製造に関して、例えば、Schnell,「Chemistry and Physics of Polycarbonates」,Interscience Publishers, 1964を参照することができる。

【0052】例えば、相界面法(phase interface process)によって、任意に連鎖停止剤を使用し、および任意に三官能価またはそれ以上の官能価の分岐剤を使用し

て、ジフェノールと、カルボニルハライド、好ましくはホスゲン、および/または芳香族ジカルボン酸ジハライド、好ましくはベンゼンジカルボン酸ジハライドとの反応によって、芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートを製造することができる。

【0053】本発明の複合材料の層B)として使用するのに好適な他の熱可塑性プラスチック材料は、1種類または少なくとも2種類のエチレン性不飽和モノマー(即ち、ビニルモノマー)、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、環置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート、無水マレイン酸、N-置換マレイミド、およびアルコール成分中に1個~8個のC原子を有する(メタ)アクリル酸エステルの、スチレンコポリマーを包含する。

【0054】該コポリマーは樹脂状であり、ゴムを含有しない。好ましいスチレンコポリマーは、スチレン、 α -メチルスチレン、および/または環置換スチレンから選択される少なくとも1種類のモノマー、ならびに、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート、無水マレイン酸、および/またはN置換マレイミドから選択される少なくとも1種類のモノマーを含んで成る。

【0055】熱可塑性コポリマーにおける相対重量比は、60~95重量%のスチレンモノマー、および40~5重量%の他のビニルモノマーであるのが好ましい(コポリマー100重量%に基づく)。

【0056】特に好ましいコポリマーは、スチレンとアクリロニトリルおよび任意にメチルメタクリレートとのコポリマー、 α -メチルスチレンとアクリロニトリルおよび任意にメチルメタクリレートとのコポリマー、スチレンおよび α -メチルスチレンとアクリロニトリルおよび任意にメチルメタクリレートとのコポリマーである。

【0057】スチレン-アクリロニトリルコポリマーは、当分野において既知であり、ラジカル重合、特に、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、または塊状重合によって製造することができる。これらのコポリマーは、15,000~200,000g/モルの重量平均分子量(M_w) (光散乱および沈降によって測定)を有するのが好ましい。

【0058】特に好ましいコポリマーは、好ましくは連続塊状重合または溶液重合によって、不充分的な反応を伴って、対応するモノマーから製造することができるスチレンおよび無水マレイン酸のランダム形成コポリマー(statistically built-up copolymers)を包含する。

【0059】本発明に好適なランダム形成スチレン-無水マレイン酸コポリマーの、これらの2つの成分の比率は、広範囲に変化し得る。好ましい無水マレイン酸含有量は、5~25重量%である。

【0060】ポリマーは、スチレンの代わりに、環置換

スチレン、例えば、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、および他の置換スチレン、例えば、 α -メチルスチレンを含有することもできる。

【0061】スチレン-無水マレイン酸コポリマーの数平均分子量（数平均 M_n ）は、広範囲に変化し得る。その範囲は60,000~200,000 g/モルであるのが好ましい。0.3~0.9の極限粘度（ジメチルホルムアミド中25℃において測定）が、これらの生成物に好ましい。

【0062】グラフトコポリマーも、層B)の熱可塑性プラスチック材料として使用するのに適している。これらは、ゴム状弾性を有するグラフトコポリマーであり、実際に、少なくとも2種類の下記モノマーから得ることができる：クロロブレン、1,3-ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ビニルアセテート、およびアルコール成分中に少なくとも1個~18個のC原子を有する（メタ）アクリル酸エステル。このような種類のポリマーは、例えば、「Methoden der organischen Chemie」（Houben-Weyl）、第14/1巻、Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, p.393-406に記載されている。好ましいグラフトポリマーは、部分的に架橋され、20重量%以上、好ましくは40重量%以上、最も好ましくは60重量%以上のゲル含有量を有する。

【0063】好ましいグラフトコポリマーは、例えば、ポリブタジエン、EPDM、ブタジエン-スチレンコポリマーおよび前記のアクリルゴムにグラフトされたスチレンおよび/またはアクリロニトリルおよび/またはアルキル（メタ）アクリレートから成るコポリマー；アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリロニトリル、スチレンおよび/またはアルキルスチレンでグラフトされたポリブタジエン、ブタジエン/スチレンコポリマーまたはブタジエン/アクリロニトリルコポリマー、ポリイソブテンまたはポリイソブレンを包含する。特に好ましいポリマーは、例えば、ABSポリマーである。

【0064】グラフトコポリマーは、既知の方法、例えば、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、または塊状-懸濁重合によって製造することができる。

【0065】本発明の複合材料の層B)として使用し得る熱可塑性ポリアミドは、例えば、ポリアミド66（ポリヘキサメチレンアジピンアミド）、または5個~12個のC（炭素）原子を有する環状ラクタム、好ましくはラウリルラクタム、より好ましくは ϵ -カプロラクタム〔=ポリアミド6（ポリカプロラクタム）〕のポリアミド、あるいは主成分として6または66を有するコポリアミド、あるいは前記ポリアミドを主成分とするそれらの混合物を包含する。好ましいコポリアミドは、ポリカプロラクタムを主成分とする活性アニオン重合によって製造される。

【0066】工業規模において、ラクタムのポリアミドへの活性アニオン重合は、任意に耐衝撃性改質剤を使用してラクタム中の触媒の溶液および別にラクタム中の活性剤の溶液を製造することによって行われ、2つの溶液の組成は一般に、それらを等しい割合で合わせた場合に必要とされる全配合を得るような組成である。しかし、これは必要ではない。種々の組成を等しく選択することができ、例えば、濃厚活性剤メルトおよび触媒メルトをラクタムメルトに添加することができる。相溶性に依存して、他の添加剤を、活性剤メルト、触媒メルト、または任意にラクタムメルトに添加することができる。

【0067】重合は、80℃~200℃、好ましくは100℃~140℃において、個々の溶液を混合して、全配合物を形成することによって行われる。

【0068】触媒は、好ましくはラクタム中の溶液としてのアルカリ金属ラクタムまたはアルカリ土類金属ラクタムであり、 ϵ -カプロラクタム中のナトリウムカプロラクタメートが最も好ましい。

【0069】本発明に使用される活性剤は、N-アルキルラクタムまたは酸塩化物、好ましくは脂肪族イソシアネート、特に好ましくはヘキサメチレンジイソシアネートのオリゴマーである。純粋物質、および、例えばN-メチルピロリドン中の溶液として、活性剤を使用することができる。活性剤の溶液が好ましい。

【0070】本発明の複合材料は、既知の方法によって製造することができる。熱可塑性ポリマーを含んで成る複合材料の層B)を前もって製造し、ポリウレタン生成反応系を、層B)を構成する予備製造熱可塑性ポリマーに適用し、反応させて、複合材料のポリウレタン層A)を形成するのが好ましい。ポリウレタン反応成分の反応性に依存して、これらを予備混合するか、あるいは既知の方法によって付着（deposition）または適用工程の間に混合することができる。ポリウレタン反応成分の適用は一般に（および好ましくは）、吹付、ナイフコーティング、またはカレンダーリングによって行われる。既知の方法を使用して、同時押出によって本発明の複合材料を製造することもできる。

【0071】特に、一段法（single-stage method）またはワンステップ法（one-step process）、ブレポリマー法またはセミブレポリマー法によって、ポリウレタン反応成分を反応させる。

【0072】PU（ポリウレタン）発泡プラスチックの製造の間に、本発明によって密閉型において発泡を行うこともできる。この場合に、複合材料の層B)を既に含有する型に、反応混合物を導入する。好適な型材料は、金属、例えばアルミニウム、またはプラスチック、例えばエポキシ樹脂である。発泡性反応混合物が、型の中で発泡し、複合材料成形品を形成する。成形品の表面が気泡構造を有するような方法で、型の中での発泡を行うことができる。成形品が中実スキン層（solid skin）およ

び気泡コアを有するような方法で、発泡を行うこともできる。この実施態様において、形成された発泡プラスチックが型をちょうど満たすような量で、発泡性反応混合物を型に導入することによって行うことができる。しかし、必要量より多い発泡性反応混合物を型に導入して、型の内部を発泡プラスチックで満たすことによって行うこともできる。後者の場合、操作は、当分野において一般に既知の手順である「過装填」を含む。

・【0073】多くの場合、シリコン油のような本質的に既知の「外部離型剤」が、型の中での発泡の間に付随して使用される。任意に外部離型剤と混合した、いわゆる「内部離型剤」も使用することができる。

【0074】常温硬化発泡プラスチックも、本発明によって製造することができる。当然であるが、ブロック発泡によるか、または本発明の複合材料の連続製造に好ましい本質的に既知のダブルコンベヤーベルト法によって、発泡プラスチックを製造することもできる。

【0075】サンドイッチ構造におけるポリウレタン複合材料の製造も好ましい。この種の方法は、デポジション構造法 (depot-constructing process) またはカバー構造法 (cover-constructing process) として行うことができる。デポジション構造法およびカバー構造法の両方が本質的に既知である。デポジション法 (充填構造法 (filling method of construction)) においては、二等分シェル (例えば、プラスチック材料で作られる被覆層) を製造し、次に、型に入れ、シェル間のキャビティをPUフォームによって発泡させる。カバー構造法においては、PUフォームのコアを型に入れ、次に、前記熱可塑性材料の1種のような好適な被覆材料で被覆する。カバー構造法が、サンドイッチ複合材料の製造に好ましい。

【0076】中実PU材料を製造するために、前記のように、室温において直接混合することによって2種類のPU反応成分を反応させる。次の層A)の追加被覆は、従来のペインティング、メタライジングによるか、またはポリマー層 (例えば、層A)の追加被覆によって行うことができる。

【0077】本発明の複合材料は、主として、自動車の製造、特に、内部ライニング、例えば、ダッシュボードまたはカバリングピラー (covering pillars) の被覆材料として使用される。本明細書において使用される、分子量という用語は、特記しない限り、数平均分子量を意味する。

【0078】下記実施例によって、本発明を説明する。

【0079】

【実施例】複合材料の層A)を構成するポリウレタン中の、エーテル基を有する未反応の反応成分の含有量を、下記のように測定した。

【0080】ポリマー層A)を、複合材料から機械的に分離し、機械的に粉碎し、塩化メチレンのような溶媒で

抽出した。次に、NMR分光分析法またはIR分光分析法と組み合わせたクロマトグラフィーによって、抽出物中の未反応ポリエーテル成分を測定した。

【0081】結合付着性を、DIN 53 357によって下記の方法で試験した。

【0082】関連するDIN Standardによって、ポリマー層A)を薄いフィルムの形態で支持層B)に適用した。次に、例えば、DIN 53 357による従来のローラー剥離試験によって、複合材料の分離の間の分離力を測定した。

【0083】例1

下記組成を有するポリウレタン層A)を、ビスフェノールに基づくポリカーボネート (数平均分子量 (Mn) = 12,000 g/モル) から成るポリマー支持層B)に適用した。

【0084】この目的のために、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドから製造される分子量 (Mn) = 7,000 g/モルを有する三官能価ポリエーテルを、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン (MDI)、および水 (MDIの重量に基づいて1重量%)と、化学量論比 (NCO : OH) において十分に混合した。遊離未反応ポリエーテルをシミュレーションするために、同じ分子量 (Mn = 7,000 g/モル) の、未反応末端基 (末端基: ジフェニルメチルおよびメチル) を有するポリエチレンオキシドを、4,000 ppmの濃度で加えた。次に、均一な層厚を得ることを確実にするために、ポリカーボネート支持層の回りにキャスティングフレームを使用して、その混合物を即座にポリカーボネート支持層B)に注入した。

【0085】工業製品が使用される条件においてこれらの複合材料を保存した後に (80°Cおよび80%相対湿度において0~14日間の保存)、幅20mmのサンプルストリップを剥離することによって (90°ローラー剥離試験)、ポリウレタンフォーム層を除去し、分離力を測定して、結合付着性を評価した。ポリウレタン層からの基材の分離後に、基材表面のポリエーテル濃度を、X線光電子分光分析法 (XPS) によって、C1sライン (C1s line) のC-O含有量を測定することによって求めた。

【0086】分離した基材表面のポリエーテル濃度の経時における増加を、図1に示す。保存の間の、2つの層の界面におけるポリエーテル濃度の増加 (XPSによって、分離された基材表面のC-O含有量によって求められる) が、結合付着性の減少に導くことが、図2から理解される。

【0087】例2

例1と同様に行ったが、未反応ポリエーテルを400 ppm (4,000 ppmに代わる) の濃度で加えた; 未反応末端基: ジメチルおよびメチルを有する、Mn = 7,000 g/モルのポリエチレンオキシド。分離基材表面におけるポリエーテル濃度の経時増加が、14日後に、2.

5 Nの分離力において20原子%のC-O含有量に増加した。例1と比較して、未反応ポリエーテルの低い濃度が、分離力における顕著な減少を示した。

【0088】例3（比較）

例1と同様に行ったが、未反応ポリエーテルを添加せず、80℃および80%相対湿度における保存時間は最高30日であった。結合付着性を決める分離力は、全ての場合において>6 Nであった。

・【0089】これら3つの例は、エーテル基を有する成分の未反応残留含有量が400 ppmを越える場合に、結合付着性が顕著に減少することを示す。

・【0090】本発明を例示するために前記に詳細に説明したが、そのような説明は、例示するためのものに過ぎず、請求の範囲に規定される以外は、本発明の意図および範囲を逸脱せず当業者によって変更を加え得ると理解すべきものとする。

【0091】本発明の好ましい態様は、次のとおりである。

1. 層A)が、ポリウレタンの製造から生じる100 ppm以下のエーテル基を有する反応成分の残留含有量を有する請求項1に記載の複合材料。
2. 複合材料の層A)のポリウレタンが、ポリウレタンフォームまたはポリウレタン被膜を有して成る請求項1に記載の複合材料。
3. 複合材料の層B)の熱可塑性プラスチック材料が、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ス*

*チレンコポリマー、または対応するグラフトコポリマー、あるいはそれらの混合物を含んで成る請求項1に記載の複合材料。

【0092】4. 複合材料の層B)の熱可塑性プラスチック材料が、ポリオレフィンまたはポリアミドを含んで成る請求項1に記載の複合材料。

5. 該ポリオレフィンが、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびエチレン-プロピレンコポリマーから成る群から選択される前記第4項に記載の複合材料。

6. 該ポリアミドが、好ましくはポリアミド6およびポリアミド6,6から成る群から選択される前記第4項に記載の複合材料。

【0093】7. 複合材料の層A)のポリウレタンが、100 ppm以下のエーテル基を有する反応成分の残留含有量を有するポリウレタンフォームを含んで成り、複合材料の層B)の熱可塑性プラスチック材料が、ポリカーボネートを含んで成る、前記第3項に記載の複合材料。

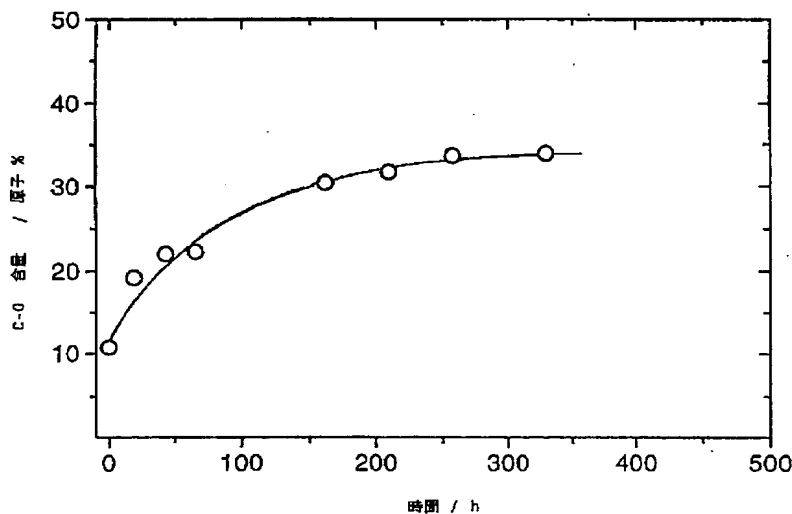
8. ポリウレタン生成反応系が、100 ppm以下のエーテル基を有する反応成分の残留含有量を有する請求項2に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

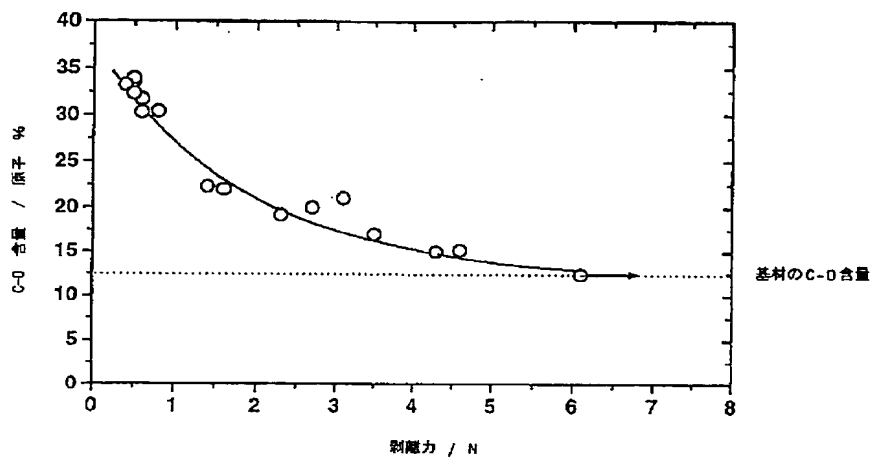
【図1】 例1において測定された、基材表面のポリエーテル濃度の経時における増加を示すグラフである。

【図2】 例1において測定された、C-O含量と剥離力との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 ヴェルナー・ラスホーファー
ドイツ連邦共和国51061ケルン、レオポルト
トーグメリン-シュトラッセ31番

(72)発明者 ホルガー・ヴァルト
ドイツ連邦共和国41539ドルマゲン、ボン
メルンアレー18番

(72)発明者 ディルク・ヴェーゲナー
ドイツ連邦共和国40789モンハイム、ルー
ベンスシュトラッセ18番

(72)発明者 マンフレート・シュミット
ドイツ連邦共和国41540ドルマゲン、ツァ
イジヒシュトラッセ5番

(72)発明者 ベーター・ハイトケンバー
ドイツ連邦共和国41542ドルマゲン、フリ
ーダーヴェーク14番